

# 丙烷脱氢制丙烯催化剂研究

汪亮 石可文 曹玉鑫

阳煤集团淄博齐鲁第一化肥有限公司

**[摘要]** 丙烯是生产聚丙烯、丙烯腈及含氧化合物的主要原料,目前,主要由石脑油的催化裂化和炼油厂重油的蒸气裂解产生。我国拥有丰富的页岩气资源,随着页岩气不断开采,使得丙烷脱氢制丙烯变得越来越重要,其可以在一定程度上缓解石油资源短缺的压力。目前,丙烷脱氢制丙烯已成为增产丙烯的重要手段之一。丙烷脱氢反应是一个吸热反应,受热力学平衡限制,反应需要在高温条件下进行,此时催化剂的失活和结焦不可避免。因此,开发和研究具有高活性、高选择性和高稳定性的丙烷脱氢催化剂是丙烷脱氢工艺的关键。其中负载型铂基和铬基催化剂是丙烷脱氢工艺的两种主要工业催化剂体系。除此之外,碳基及钒基催化剂在丙烷脱氢反应中得到关注。本文就此展开了论述,以供参阅。

**[关键词]** 丙烷;脱氢;丙烯;催化剂

**[DOI]** 10.12252/j.issn.2096-627X.2021.09.1919

## 1 铬系催化剂

$\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有很好的丙烷脱氢活性,美国UOP公司于20世纪30年代在小分子烷烃脱氢工业化装置上最先使用该催化剂。20世纪40年代初,美国空气和化学品公司也开始使用Cr系催化剂与铂系列催化剂相比,国内外文献对 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂用于丙烷催化脱氢制丙烯的报道比较少,在该催化剂的制备过程中,Cr前体不同,制得的催化剂的性能不同。在反应过程中,会涉及反应物与 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂之间的电子转移,催化剂的活性与选择性和该催化剂中Cr离子的价态变化有很大关系。通常认为,在丙烷脱氢反应中,催化剂活性中心是 $\text{Cr}^{2+}$ ,而非 $\text{Cr}^{3+}$ 。随着对 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂研究的深入, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上丙烷脱氢制丙烯的反应规律和宏观动力学开始不断被探究。Gascon等研究了 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的积炭速率对催化剂活性的影响,同时建立了单层-多层炭生长模型,经验证可以较好的解释催化剂积炭形成的动态过程。对 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行改性研究,表明适量K的添加可以提高催化剂的稳定性和选择性,继续添加La,又能使Cu的选择性提高。 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对原料混合气适应能力强,价格低。不过,此类催化剂活性不稳定,而且催化剂中的Cr组分是重金属,对环境有污染,使此类催化剂的使用受限制。

## 2 铂系催化剂

国内外对铂系脱氢催化剂研究比较多,载体最常见的是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,实验的主要方向为改变载体与助剂的类型、助剂量、反应气氛、进料比等来研究铂系催化剂在丙烷脱氢制丙烯中的催化性能。对于Pt-Sn体系催化剂,载体种类、还原条件、制备方法以及金属负载量等对经还原处理后Sn组分的价态有很大影响。助剂锡组分的还原难易程度与氧化锡和载体之间的相互作用密切相关,强的相互作用可以抑制锡组分的还原。有研究表明氧化态锡可以增加铂催化剂的脱氢性能,而金属态锡会导致催化剂迅速失活。Bileon等发现氧化锡的“分割效应”可以把铂组分分割成很小的铂粒子,但是还原态的金属锡会使铂表面产生中毒效应,导致催化剂活性迅速下降。杨维慎等对Pt-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的丙烷脱氢反应性能、积炭与再生以及现相关表征等做过综述。对于Pt-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,改变反应条件和气氛对催化剂的丙烷脱氢性能有显著影响,例如在氮气中进行丙烷脱氢制备丙烯反应,可以突破热力学的限制,催化剂活性有很大提高。董文生等对水蒸气氛围对Pt-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂性能的影响做了探讨,表明水蒸气会破坏Pt-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中铂锡组分的相互作用,进而使催化剂活性下降。

## 3 碳催化剂

近年来,碳材料作为一种新兴的催化剂得到了广泛关注,

利用碳材料表面的官能团作为活性位点应用于催化反应的研究也越来越多。其中有序介孔碳材料具有均一的介孔孔径、较高的比表面积和较大的孔容,有可能产生较多的活性中心,并提供分子限域效应,从而有利于多相催化反应中产物分子的选择性生成。在不负载任何金属或者金属氧化物的情况下,纳米和多孔碳材料可以直接作为催化剂应用于碳氢化合物的脱氢反应。Liu等首次将介孔碳材料用于催化丙烷直接脱氢制丙烯的反应,表现出优异的催化活性;反应进行100h,丙烯的选择性仍可以持续保持在90%左右,丙烯的收率达到38%,与Pt/Sn-Ce的催化活性相当,且明显高于Pt/Sn基催化剂。XPS<sub>1h</sub>能谱的结果表明,介孔碳材料催化剂的丙烷脱氢催化活性与其表面不饱和C=O的含量成正比。反应的机理是,烷烃分子C-H键先在C=O位上进行脱氢反应,同时C=O转变成C-H。然后,不同反应条件下活性位的再生过程不一样,在氧化脱氢条件下, $\text{O}_2$ 与脱下的H原子反应生成水,C=O活性位得以循环;在直接脱氢反应中,C=O在高温条件下分解脱去 $\text{H}_2$ ,得到再生的C=O活性位。硝酸活化处理后的样品,引入了更多的C=O活性基团,催化活性得到明显提高,但同时也增加了材料表面的酸性基团,引起深度脱氢的发生,导致丙烯的选择性相对较差。此外,介孔碳材料有序的孔道结构可以提高传质作用,同时增强热稳定性,有利于提高催化活性和反应稳定性。

## 4 其他催化剂

除此之外,钼基催化剂、镓基催化剂及铟基催化剂也是丙烷脱氢常用的催化剂。其中,氧化钼的化学性质与氧化钒相似,在载体上可以以单体、聚合物和晶体状态存在,同样也很容易失活,需要加入氧化镁等助剂降低载体表面的酸性,从而提高丙烯选择性。在镓基催化剂中, $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 物种具有良好的稳定性及活化丙烷的能力,负载在具有低浓度的中强酸性位点和相对较高浓度的弱酸性位点的沸石载体可以形成具有高活性和高稳定性的丙烷脱氢催化剂。

## 结束语

随着丙烯需求的不断增加,丙烷脱氢制丙烯工艺占比越来越大,生产工艺越来越成熟,催化剂不断得到改进与完善。目前丙烷脱氢生产丙烯工业化催化剂主要是铂系和铬系催化剂,如何降低成本,减少对环境的污染,提高催化剂稳定性和选择性,抑制生焦反应,是科学工作者未来需要深入研究和解决的问题。

## 参考文献

- [1]张凌峰.丙烷脱氢制丙烯催化剂研究的进展[J].石油学报(石油加工).2015(02):400-417
- [2]徐志康.丙烷脱氢制丙烯催化剂的研究进展[J].化工进展.2021(04):1893-1916